

Eigentum
des Kaiserlichen
Patentamts.

KAISERLICHES



PATENTAMT.

PATENTSCHRIFT

— № 102358 —

KLASSE 12: CHEMISCHE VERFAHREN UND APPARATE.

AUSGABEBESEN DEN 8. MÄRZ 1899.

LEOPOLD CASSELLA & CO. IN FRANKFURT A. M.

Verfahren zur Darstellung von Phloroglucin.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 28. Dezember 1897 ab.

Die Umständlichkeit und Kostspieligkeit der bisherigen Darstellungsmethoden des Phloroglucins haben dessen technische Verwendung bis jetzt verhindert. In sehr einfacher Weise und fast quantitativ bildet sich diese Verbindung, wenn man Salze des leicht zugänglichen 1·3·5-Triamidobenzols oder der 1·2·4·6-Triamidobenzosäure*) mit Wasser einige Zeit auf 100° C. erhitzt. Ein gleiches Resultat wird in verhältnismäßig längerer Zeit erzielt, wenn man die Einwirkungstemperatur erniedrigt. Der Austausch der NH₂-Gruppe durch OH durch Hydrolyse ist schon mehrfach beobachtet und auch technisch benutzt worden (s. Monatshefte der Chemie 14, S. 401 u. f.; 16, S. 248 bis 249, Patentschriften Nr. 71494, 74644 und 74879, sowie ferner Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XXX, S. 2568). Obige Reactionen verlaufen mit Ausnahme der Bildung von Phloroglucin aus Phloramin bei Temperaturen von 160 bis 200° C., deren Anwendung auf das vorliegende Verfahren völlig unzulässig wäre, weil dabei das Phloroglucin in Condensationsproducte (Phloroglucit etc.) übergehen würde.

*) Erhalten durch Reduction der von Tiemann & Judson, Ber. III, S. 224 beschriebenen Triniurobenzoësäure. Sie bildet ein in Salzsäure schwer lösliches Zinndoppelsalz. Dies hieraus durch Entfernen des Zinns mittels Schwefelwasserstoff erhältliche Chlorhydrat kristallisiert aus Wasser in durchsichtigen Prismen. Seine wässrige Lösung wird durch Bichromat blauviolett gefärbt. Bei der Einwirkung salpetriger Säure erhält man eine intensiv gelbe Lösung, deren Farbe durch Soda in violett umschlägt.

Nach den bisherigen, in der Literatur verzeichneten Angaben konnte daher erwartet werden, dass sich aus dem 1·3·5-Triamidobenzol event. sämtliche NH₂-Reste abspalten lassen, dass aber infolge der Reactionsbedingungen das Phloroglucin total verändert oder nur in minimalen Mengen entstehen würde.

Beispiel:

10 kg salzsaurer 1·3·5-Triamidobenzol oder eine entsprechende Menge der Salzsäureverbindung der 1·2·4·6-Triamidobenzosäure werden in 150 l Wasser gelöst und 8 Stunden bei Luftsabschluss (zweckmäßig bei Gegenwart eines indifferenten Gases) unter Rückfluss gekocht. Die Flüssigkeit concentriert man sodann auf 30 l und lässt abkühlen. Das gebildete Phloroglucin scheidet sich zum größten Theil ab und kann durch Umkristallisiren gereinigt werden.

In dem obigen Beispiel können an Stelle des salzsauren anderen mineralsauren Salze des 1·3·5-Triamidobenzols bzw. der 1·2·4·6-Triamidobenzosäure verwendet werden: Die angegebene Menge des Wassers kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen variiert und das Erhitzen sowohl in offenen als in geschlossenen Gefäßen vorgenommen werden.

PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung von Phloroglucin durch Erhitzen der mineralsauren Salze des 1·3·5-Triamidobenzols bzw. 1·2·4·6-Triamidobenzosäure mit Wasser auf ca. 100° C.

Verein deutscher Ingenieure
Beiratverein a. d. niederer Ruhr.

1/1 DWPI - Derwent World Patents Index

Titre

Substd. 1,2,3- and 1,2,4-tri:hydroxy-benzene cpds. prodn. - by reaction of substd. resorcinol cpds. with hydrogen peroxide in the presence of 0.1-36 wt. per cent water

Données de publication

Nº de publication

DE3607923 A 19870917 DW1987-38 3p * AP: 1986DE-3607923 19860311

EP-241664 A 19871021 DW1987-42 Ger 4p AP: 1987EP-0101957 19870212 DSR: AT CH DE FR GB GR IT LI NL SE

JP62221643 A 19870929 DW1987-44 AP: 1987JP-0054286 19870311

US4762953 A 19880809 DW1988-34 2p AP: 1987US-0019093 19870226

EP-241664 B 19890802 DW1989-31 Eng DSR: AT CH DE FR GB GR IT LI NL SE

DE3760387 G 19890907 DW1989-37

BE1001740 A 19900220 DW1990-10 AP: 1987BE-0000237 19870311

Numéro de Priorité 1986DE-3607923 19860311

Nbre de Pays Couverts 13

Nbre de Publications 7

Brevets Cités DE1228258; DE2064497; DE2410758

CIB

C07C-037/60 C07C-039/10 C07C-043/17 C07C-051/36 C07C-065/05 C07C-069/88 C07C-0-

Résumé

Basic

DE3607923 A In a process for the prodn. of substd. 1,2,3- and 1,2,4-trihydroxybenzenes, a substd. resorcinol of formula (I) is contacted with aq. hydrogen peroxide at 60-150 deg.C, the initial water content of the reaction mixt. being 0.1-36 wt %. In (I) R1,R2 = H, satd. aliphatic 1-6C hydrocarbyl, COOH, COOR3, CH2OR3, SO3H, NO2, NH2, F, Cl, Br or I, R1 and R2 not both being H; R3 = satd. aliphatic 1-6C hydrocarbyl.

USE/ADVANTAGE - The prods. are useful as intermediates for pharmaceuticals, cosmetics and agricultural and photographic chemicals. Direct, single-step process. Reaction times are relatively short, and yields are good. (0/0)

Equiv. Europ.

EP-241664 B A process for the production of substituted 1,2,3- and 1,2,4-trihydroxybenzenes by hydroxylation of substituted resorcinols with hydrogen peroxide, characterised in that substuted resorcinols corresponding to the following formula (I) in which R1 and R2 represent hydrogen, aliphatic, saturated, linear or branched C1-C6-hydrocarbon radicals, the group -COOH, -COOR3, -CH2OR3, -SO3H, -NO2, NH2 or F, Cl, Br, I, R3 is an aliphatic, saturated, linear or branched C1-C6 hydrocarob radical and R1 and R2 may be the same or different, but are not both hydrogen, are contacted with hydrogen peroxide in a molar ratio of 2 to 20:1 at temperatures in the range from 60 to 150 deg. C in the absence of catalysts and in the absence of high-energy radiation, aqueous hydrogen peroxide with a concentration of 20 to 85% by weight and the quantity of water in the mixture before the beginning of the reaction being from 0.1 to 36% by weight, based on the mixture. (4pp)

Equiv. US

US4762953 A Prepn. of 1,2,3- and 1,2,4-trihydroxybenzenes (I) comprises contacting a substd. resorcinol of formula (II) (where R1 and R2 are each H (but both are not H), aliphatic satd. opt. branched 1-6C hydrocarbon, COOH, COOR3 (where R3 is aliphatic opt. branched 1-6C hydrocarbon); CH2OR3, SO3H, NO2, NH2, F, Cl, Br or I) with aq. H2O2 at 60-150 (90-120) deg. C., the amt. of water present being 0.1-36 (0.5-6.0) wt.% at the start of the reaction.

Pref. ratio of cpd. (II):H2O2 is 5-10:1, and the reaction is stirred. Esp. pref. cpds. (II) are 2-methylresorcinol, dihydroxybenzoic acid and dimethylresorcinol used as a molten melt.

USE/ADVANTAGE - Good yields of cpds. (I) are obtd. in a single stage. (I) are intermediates in pharmaceutical, cosmetic, agricultural and photochemical industries. (2pp)m

Déposant & Inventeur(s)

Déposant (DEGS) DEGUSSA AG

Inventeur(s) PRESCHER G; RITTER G; SAUERSTEIN H

Codes d'accès

Numéro 1987-264704 [38]

No. Sec. C1987-112139

Codes

Codes Manuels CPI: B10-A09B B10-B03A B10-C03 B10-E02 C10-A09B C10-B03A C10-C03 C10-E02 D08-

Classes Derwent B05 C03 D21 E14

Codes de mise à jour

Code de mise à jour 1987-38

Code Mise à Jour Equivalents 1987-42; 1987-44; 1988-34; 1989-31; 1989-37; 1990-10

Autres

Nos. de composés 8738-01801-P 8738-01801-P

1/1 DWPI - Derwent World Patents Index

Titre Prepn. of 1,2,3-(1,2,4)-tri:hydroxybenzene(s) - by direct hydroxylation of resorcinol with aq. h.

Données de publication

N° de publication

DE3607924 C 19870820 DW1987-33 4p * AP: 1986DE-3607924 19860311

EP-236785 A 19870916 DW1987-37 Ger 5p AP: 1987EP-0102100 19870214 DSR: AT CH DE FR GB
GR IT LI NL SE

JP62221642 A 19870929 DW1987-44 AP: 1987JP-0054285 19870311

US4751333 A 19880614 DW1988-26 4p AP: 1987US-0019092 19870226

EP-236785 B 19890405 DW1989-14 Eng DSR: AT CH DE FR GB GR IT LI NL SE

DE3760087 G 19890511 DW1989-20

BE1001721 A 19900220 DW1990-10 AP: 1987BE-0000235 19870311

Numéro de Priorité 1986DE-3607924 19860311

Nbre de Pays Couverts 13

Nbre de Publications 7

Brevets Cités DE2138735; EP-122374; US3959388; US4387252 No-citns.: 1.Jnl.Ref

CIB

C07C-037/60 C07C-039/10

Résumé

Basic

DE3607924 C Prepn. of 1,2,3- and 1,2,4-trihydroxybenzenes comprises direct hydroxylation of resorcinol with aq. hydrogen peroxide (contg. 0.1-30 wt.% aq. initially) at temps. 60-150 C, pref. 110-120 C.

USE - The prods. are strong reducing agents, e.g. for photographic and lithographic operations, and are components of certain cosmetic and insecticidal formulations, polymer compsns. (as stabilisers and antioxidants) and polymerisation inhibitors. (0/0)

Equiv. Europ.

EP-236785 B Process for the preparation of 1,2,3- and 1,2,4-trihydroxybenzenes by hydroxylation of resorcinol with hydrogen peroxide, characterised in that resorcinol is brought into contact with aqueous hydrogen peroxide at temperatures of at least 60 deg.C In the absence of a catalyst, the initial amount of water of terminatessmixture consisting of resorcinol and hydrogen peroxide before the start of the reaction being between 0.1 and 36 percent by weight, relative to the mixture. (5pp)

Equiv. US

US4751333 A Prepn. of 1,2,3- and 1,2,4-trihydroxybenzenes (I) and (II) comprises contacting resorcinol, (III), with aq. H₂O₂ at 60 deg. C (pref. 80 deg. C) or higher.

The initial amt. of water in the reaction mixt. is 0.1-36 (0.5-15) wt.%. (III) is pref. in melt form.

USE/ADVANTAGE - No catalyst is necessary. (I) is used in photography, lithography, in galvanising techniques, and for cosmetics and insecticides. (II) is a stabiliser, antioxidant and polymerisation inhibitor and is also used in cosmetics. (4pp)

Déposant & Inventeur(s)

Déposant (DEGS) DEGUSSA AG

Inventeurs PRESCHER G; RITTER G; SAUERSTEIN H

Codes d'accès

Numéro 1987-229285 [33]

No. Sec. C1987-096646

Codes

Codes Manuels CPI: A02-C C10-E02 C12-L02 C12-N02 E10-E02A G06-G01

Classes Derwent A60 C03 E14 G06

Codes de mise à jour

Code de mise à jour 1987-33

Code Mise à Jour Équivalents 1987-37; 1987-44; 1988-26; 1989-14; 1989-20; 1990-10

Autres

Nos. de composés R00539-P R08208-P R00539-P R08208-P